

В. А. Загайнов¹, М. С. Щелканова², Г. Ш. Шехтман²

¹ Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
г. Екатеринбург
zaga1234@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Растворным методом синтезирован литий-ванадиевый оксид состава $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$. Соединение охарактеризовано методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Для образца изучена термическая стабильность и температурная зависимость электропроводности. Методами импеданса, импульсной потенциометрии и вольтамперометрии проведены изучения твердофазной электрохимической ячейки $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8 / \text{Li}^+ \text{ твёрдый электролит} | \text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$. Показано, что литий-ванадиевый оксид обладает хорошей адгезией к литий-катионному твёрдому электролиту, характеризуется способностью к обратимому внедрению катионов лития и не деградирует при циклировании.

Ключевые слова: энергосбережение; литий-ванадиевый оксид; катодные материалы; полностью твердофазный источник тока.

V. A. Zagaynov¹, M. S. Shchelkanova², G. S. Shehtman²

¹ Ural Federal University,

² High temperature electrochemistry institute UB RAS, Ekaterinburg

$\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ AS CATHODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY

Lithium-vanadium oxide $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ was synthesized using the solution method. The synthesized compound was characterized by X-ray analysis and Raman spectroscopy.

For the obtained sample, the thermal stability and the temperature dependence of the electrical conductivity were studied. The impedance spectroscopy and pulse potentiometry methods, as well as voltammetry have been used to study the all-solid-state $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ / Li^+ solid-state electrolyte / $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$. It is shown that lithium-vanadium oxide has good adhesion to the lithium-cationic solid electrolyte, is characterized by the ability for reversible intercalation of lithium cations and does not degrade during cycling.

Keywords: energy efficiency; lithium-vanadium oxide; cathode materials; all solid-state battery.

В настоящее время запасы ископаемых энергоресурсов истощаются, а их сжигание наносит вред экологической обстановке, поэтому энергосбережение является одной из важнейших задач, направленных на сохранение природных ресурсов. Одной из актуальных задач в данной области является разработка альтернативных источников энергии, в частности создание новых и повышение эффективности существующих химических источников тока. Одно из ведущих мест среди химических источников тока занимают источники тока с литиевым анодом (ЛХИТ), поскольку они обеспечивают наибольшие значения напряжения и удельной энергии. В литературе показана перспективность использования литий-ванадиевых бронз состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [1] в качестве катодного материала в ЛХИТ с апротонным электролитом при комнатной температуре. Кроме этого, имеются данные [2, 3], что на электрохимические свойства бронзы положительным образом влияет частичное замещение в $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ катионов ванадия ионами молибдена. В данной работе исследована возможность использования литий-ванадиевой бронзы состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{3-y}\text{Mo}_y\text{O}_8$ в качестве катодного материала в среднетемпературном (300 °C) полностью твердофазном ЛХИТ.

Растворным методом синтезирован $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ с однородной структурой и размером зерна ~ 200 нм. Рентгенограмма $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ соответствует штрих-дифрактограмме стандарта LiV_3O_8 картотеки PDF2 № 72-1193 (моноклинная структура, $a = 6,68$ Å, $b = 3,60$ Å, $c = 12,03$ Å, $\beta = 107,83^\circ$ [4]).

В КР спектре полученного образца наблюдаются колебания связей V–O, с частотами, соответствующими литературным данным для фазы LiV_3O_8 [5].

На кривой ДСК в температурном интервале 50–550 °C не наблюдалось эффектов кривых ДСК. Это говорит о том, что литий-ванадиевый оксид $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ не гигроскопичен и не претерпевает фазовых переходов в данном интервале. Небольшая убыль массы, имеющая место выше 350 °C, может быть связана с потерей кислорода вследствие частичного восстановления $\text{V}^{5+} \rightarrow \text{V}^{4+}$ [6].

Температурная зависимость электронной проводимости (рис. 1) $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ линейна и подчиняется закону Аррениуса, энергия активации электропроводности $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ равна 17 кДж/моль.

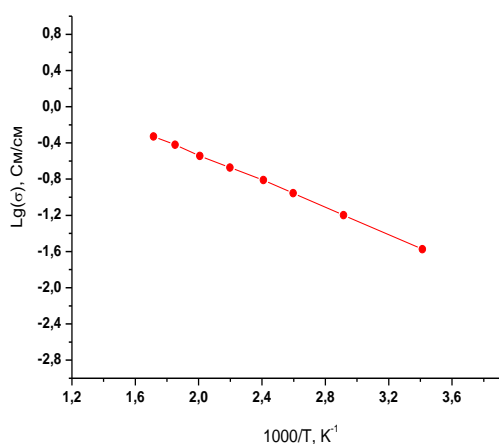


Рис. 1. Зависимость электронной составляющей проводимости от обратной температуры для $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$.

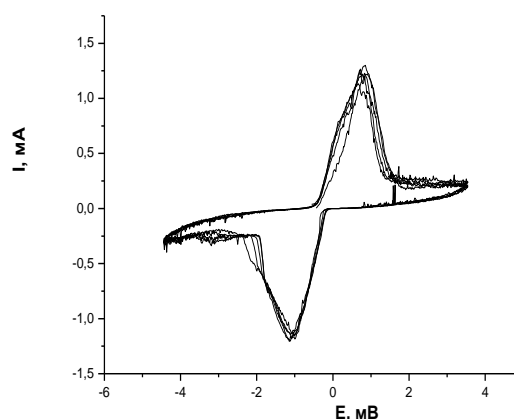


Рис. 2. Вольтамперные кривые электрохимической ячейки $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8 | \text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4 | \text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ записанные при 320 °C для 5 циклов развертки потенциала с 20 по 25 цикл

Для оценки работы катода $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ в твердофазном ЛХИТ, собрана симметричная электрохимическая ячейка $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8 | \text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($x = 0,63$) $| \text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$. Вольтамперометрическое

исследование ячейки проводилось в диапазоне потенциалов $-4...+4$ В со скоростью развёртки потенциала 50 мВ/с при 320 °С.

На рис. 2 приведены вольтамперные кривые для 5 циклов развёртки потенциала с 20 по 25 цикл. Обратимое поведение ячейки при заряде и разряде говорит о том, что исследованный электродный материал способен к обратимому внедрению катионов лития. Видно, что пики воспроизводятся, таким образом, можно сделать вывод, что при циклировании деградации свойств катодного материала и твердофазной границы не происходит. На вольтамперных кривых видны пики электрохимических процессов, протекающих в положительной области при потенциале примерно 0,8 В, в отрицательной $-1,0$ В. Установленные значения потенциала близки к стандартному потенциалу V^{5+}/V^{4+} равному 1 В.

Комплексом экспериментальных методов было показано, что $\text{LiMo}_{0.15}\text{V}_{2.85}\text{O}_8$ является перспективным катодным материалом для среднетемпературного (300 °С) твердофазного ЛХИТ, т. к. обладает высокой электронной проводимостью ($3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 25 °С), термически стабилен в интервале 25–580 °С, показывает хорошую адгезию к твёрдому электролиту и не деградирует при циклировании.

Список использованных источников

1. Bensalah N., Dawood H. Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // J. Material Sci. Eng. 2016. № 5. P. 258.
2. Kumar P. S., Ayyasamy S., Tok E. S., Adams S., Reddy M. V. Impact of Electrical Conductivity on the Electrochemical Performances of Layered Structure Lithium Trivanadate ($\text{LiV}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_8$, $\text{M} = \text{Zn/Co/Fe/Sn/Ti/Zr/Nb/Mo}$, $x = 0.01-0.1$) as Cathode Materials for Energy Storage. // ACS Omega. 2018. № 3. P. 3036–3044.
3. Huanqiao S., Yaguang L., Cuiping Z., Chaofeng L., Guozhong C. Mo-doped LiV_3O_8 nanorod-assembled nanosheets as a high performance cathode material for lithium ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015 № 3. P. 3547–3558.
4. Wadsley A. D. // J. Acta Crystallogr. 1957. Vol. 10. P. 261.
5. Zhang X., Frech R. Spectroscopic investigation of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ // Electrochimica Acta. 1998. Vol. 43, No. 8. P. 861–868.
6. Ванадаты s-элементов / Б. В. Слободин. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 133 с.